

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-176673

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/28

H05B 33/14

(21)Application number : 11-354555

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 14.12.1999

(72)Inventor : MIHASHI ETSUO  
ARAI MICHIO**(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize an organic electroluminescent(EL) element with an excellent carrier injection property into the organic layer, improved EL characteristics and longer service life by suppressing occurred damage in the organic layer when the transparent electrodes are formed on the organic layer.

**SOLUTION:** The organic EL element has a first electrode, a second electrode and one or more types of organic layers between the above electrodes, and has a configuration that at least one of the first electrode or the second electrode has a transparent electrode the of ZnO series.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 14.12.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-176673  
(P2001-176673A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001. 6. 29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/28		H 0 5 B 33/28	3 K 0 0 7
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-354555	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成11年12月14日 (1999. 12. 14)	(72) 発明者	三橋 悦央 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	荒井 三千男 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
		F ターム (参考)	3K007 AB00 BB01 BB06 CA00 CA01 CA02 CA04 CB01 DA00 DB03 EB00 EC00 FA01 FA02

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】有機層上に透明電極を形成する際に生じる有機層へのダメージを抑制し、有機層へのキャリア注入性に優れ、EL特性の向上と素子の長寿命化が可能な透明電極を有する有機EL素子を実現する。

【解決手段】 第1の電極と第2の電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、少なくとも前記第1の電極および第2の電極のいずれかは、ZnO系透明電極を有する構成の有機EL素子とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の電極と第2の電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、少なくとも前記第1の電極および第2の電極のいずれかは、ZnO系透明電極を有する有機EL素子。

【請求項2】 前記第1の電極および/または第2の電極は、前記ZnO系透明電極と、酸化インジウム系透明電極とを有する請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記ZnO系透明電極は、酸化亜鉛(ZnO)に高原子価金属イオン種がドーピングされている請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記ZnO系透明電極は、3価のIII族元素、または4価のIV族元素をドーパントとして有する請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 前記ZnO系透明電極のドーパントは、B, Al, GaおよびInから選ばれる3価のIII族元素、またはSi, Ge, SnおよびPbから選ばれる4価のIV族元素である請求項4の有機EL素子。

【請求項6】 前記ZnO系透明電極は、ドーパントをZnに対して0.01～30at%含有する請求項1～5のいずれかの有機EL素子。

【請求項7】 前記ZnO系透明電極は、スパッタリング法により不活性ガス雰囲気下で成膜されている請求項1～6のいずれかの有機EL素子。

【請求項8】 前記ZnO系透明電極は、陰極ないし電子注入電極である請求項1～7のいずれかの有機EL素子。

【請求項9】 前記ZnO系透明電極の仕事関数は、ITO、IZOの仕事関数より低い請求項8の有機EL素子。

【請求項10】 前記ZnO系透明電極の仕事関数は、4.6eV以下である請求項8または9の有機EL素子。

【請求項11】 前記ZnO系透明電極と、有機層との間には無機電子注入層を有する請求項8～10のいずれかの有機EL素子。

【請求項12】 前記ZnO系透明電極は、陽極ないしホール注入電極である請求項1～7のいずれかの有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子に関し、さらに詳細には、透明電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、有機EL素子は、錫ドーパ酸化的インジウム(ITO)などの透明電極(ホール注入電極)上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリン錯体(Alq3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電

子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m<sup>2</sup>ときわめて高い輝度を得られることで注目されている。

【0003】このような有機EL素子の電子注入電極として用いられる材料は、発光層や電子注入輸送層等へ電子を多く注入するものが有効であると考えられている。換言すれば、仕事関数の小さい材料ほど電子注入電極として適していると言える。仕事関数の小さい材料としては種々のものがあるが、有機EL素子の電子注入電極として用いられるものとしては、例えば特開平2-15595号公報には、アルカリ金属以外の複数の金属からなり、かつこれらの金属の少なくとも1種の金属の仕事関数が、4eV未満である電子注入電極として、例えばMgAgが開示されている。

【0004】また、仕事関数の小さいものとしてはアルカリ金属が好ましく、米国特許第3173050号、同3382394号明細書には、アルカリ金属として、例えばNaKが記載されている。しかし、アルカリ金属を用いたものは、活性が高く、化学的に不安定であり、安全性、信頼性の点でMgAg等を用いた電子注入電極に比べ劣っている。

【0005】一方、有機EL素子を形成する際、有機層上に透明電極を形成し、この透明電極側から発光を取り出す試みも種々なされている。この場合、現在最も普及している酸化インジウム系透明電極(ITO、IZO等)材料をスパッタ、あるいは蒸着などのPVDプロセスにより形成するのが一般的である。

【0006】ITO、IZO等の透明電極材料は、通常、その抵抗値を下げ透過率を上げるために若干の酸素を導入して成膜することが必要となる。しかし、有機層上にこれらの電極を形成すると、主に酸素を原因として有機層はアッシング等のダメージを受け、EL特性や寿命特性の低下を引き起こす。

【0007】また、酸化インジウム系透明電極は、酸素欠陥によるキャリア発生機構であり、その大きな仕事関数( $\phi W \sim 5.0V$ )と平坦特性に優れることから、有機EL素子においてはアノード透明電極として使用するのが一般的である。このため、カソード側に従来の酸化インジウム系透明電極を使用した場合、EL特性は確認できるものの発光効率は極めて低く実用的でない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機層上に透明電極を形成する際に生じる有機層へのダメージを抑制し、有機層へのキャリア注入性に優れ、EL特性の向上と素子の長寿命化が可能な透明電極を有する有機EL素子を実現することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】(1) 第1の電極と第2の電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、少なくとも前記第1の電極および第2の電極のいず

れかは、ZnO系透明電極を有する有機EL素子。

(2) 前記第1の電極および／または第2の電極は、前記ZnO系透明電極と、酸化インジウム系透明電極とを有する上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記ZnO系透明電極は、酸化亜鉛(ZnO)に高原子価金属イオン種がドーピングされている上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記ZnO系透明電極は、3価のIII族元素、または4価のIV族元素をドーパントとして有する上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) 前記ZnO系透明電極のドーパントは、B、Al、GaおよびInから選ばれる3価のIII族元素、またはSi、Ge、SnおよびPbから選ばれる4価のIV族元素である上記(4)の有機EL素子。

(6) 前記ZnO系透明電極は、ドーパントをZnに対して0.01～30at%含有する上記(1)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(7) 前記ZnO系透明電極は、スパッタリング法により不活性ガス雰囲気下で成膜されている上記(1)～(6)のいずれかの有機EL素子。

(8) 前記ZnO系透明電極は、陰極ないし電子注入電極である上記(1)～(7)のいずれかの有機EL素子。

(9) 前記ZnO系透明電極の仕事関数は、ITO、IZOの仕事関数より低い上記(8)の有機EL素子。

(10) 前記ZnO系透明電極の仕事関数は、4.6eV以下である上記(8)または(9)の有機EL素子。

(11) 前記ZnO系透明電極と、有機層との間には無機電子注入層を有する上記(8)～(10)のいずれかの有機EL素子。

(12) 前記ZnO系透明電極は、陽極ないしホール注入電極である上記(1)～(7)のいずれかの有機EL素子。

【0010】

【作用】本発明は、有機EL素子の透明電極、つまり陰極陽透明電極としてZnO系(高原子価金属イオンドーパ)透明電極材料を用いることで上記課題を解決した。

【0011】高原子価元素としては、B、Al、GaおよびInから選ばれる3価のIII-B族元素、またはSi、Ge、SnおよびPbから選ばれる4価のIV-B族元素が挙げられ、これをZnに対し0.01～3at%ドーパする。ZnOはn型半導体として知られているが、例えばAlのような原子価の高い金属イオンを添加することにより、キャリア密度を高めることができる。

【0012】添加する高原子価金属イオンの濃度を格子欠陥の量よりも多くすることで、主に電気伝導度は不純物の導入によって生じるキャリア数により支配される。

【0013】ZnO系(高原子価金属イオンドーパ)透明電極は、酸素導入を必要としないAr、Kr等の不活性ガス雰囲気下で、低い比抵抗( $\sim 4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )

と高い透過率が得られる材料である。しかも、Zn-O結合が強固であるため、酸素が外れにくく、有機層へのアッシングが非常に少なくなり、EL特性、寿命特性に優れた有機EL素子を実現することができる。

【0014】ZnO系(高原子価金属イオンドーパ)透明電極は、Zn原子サイトに高原子価元素を置換することで、原子価制御により電子のキャリア密度(仕事関数 $\phi W$ )を変化させることができる。ある所定のバンドを有する有機層に合わせて有機層/透明電極、あるいは有機層/無機キャリア注入層/透明電極間の電極界面におけるエネルギー障壁を適宜軽減させ、キャリア注入効率を向上させる(発光効率を向上させる)ことができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、第1の電極と第2の電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、少なくとも前記第1の電極および第2の電極のいずれかは、ZnO系透明電極材料により形成されているものであり、このZnO系透明電極は、好ましくはZnOに高原子価金属イオン種がドーピングされているものである。

【0016】第1の電極および／または第2の電極として用いられるZnO系(高原子価金属イオンドーパ)透明電極は、好ましくは高原子価金属イオンとして3価のIII族元素、または4価のIV族元素をドーパントとして有する。このようなドーパントとしては、具体的にはB、Al、GaおよびInから選ばれる3価のIII-B族元素、またはSiおよびGeから選ばれる4価のIV-B族元素が好ましい。これらのドーパントは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合して用いる場合の混合比は任意である。

【0017】ここで、第1の電極と第2の電極とは、有機EL素子を駆動するための一対の電極であって、陽極側を第1の電極、陰極側を第2の電極とする。

【0018】前記ZnO系透明電極は、上記ドーパントをZnに対して総計0.01～30at%、好ましくは0.05～10at%、特に0.1～5at%含有する。

【0019】ZnO系透明電極の仕事関数( $\phi W$ )は、第2の電極(陰極側)として機能させる場合低いほど好ましく、特にITO、IZOなどの酸化インジウム系透明電極より低いことが好ましい。具体的には、仕事関数4.6eV以下、より好ましくは4.5eV以下、特に4.45eV以下であることが好ましい。その下限値としては特に規制されるものではないが、通常4.2eV程度である。

【0020】一方、第1の電極(陽極側)として用いる場合には、接する有機層あるいはホール注入輸送層等とのイオン化ポテンシャルの関係上、仕事関数( $\phi W$ )は高い方が好ましい。この場合、ITO、IZOなどの酸化インジウム系透明電極と同等か、これよりも高いものであってもよい。具体的には、仕事関数4.5eV以上、

より好ましくは4.8eV以上、特に4.9eV以上であることが好ましい。その上限値としては特に規制されるものではないが、通常5.5eV程度である。

【0021】第2の電極として用いるZnO系透明電極の仕事関数( $\phi W$ )と、有機層または無機電子注入層(無機電子注入輸送層)の仕事関数との差は、好ましくは1.5eV以内、特に1.0eV以内であることが好ましい。

【0022】また、第1の電極として用いるZnO系透明電極の仕事関数( $\phi W$ )と、有機層または無機ホール注入層(無機ホール注入輸送層)の仕事関数との差は、好ましくは1.5eV以内、特に1.0eV以内であることが好ましい。

【0023】本発明のZnO系透明電極は、ITO、IZO等の酸化インジウム系透明電極との2層構造の電極として用いてもよい。この場合、有機層あるいは電子/ホール注入輸送層側にZnO系透明電極を配し、その反対側に酸化インジウム系透明電極を配置するとよい。酸化インジウム系透明電極と組み合わせることにより、酸化インジウム系透明電極の低抵抗性を有効に利用しつつ、スパッタ時のアッシングから有機層を保護するとともに、電荷注入効率を改善することができる。酸化インジウム系の透明電極としては、下記のホール注入電極材料と同様である。

【0024】ZnO系透明電極の光透過率は、好ましくは可視光域、より好ましくは有機EL素子の発光波長帯域において、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、特に80%以上の透過率を有することが好ましい。

【0025】ZnO系透明電極の膜厚としては、電荷注入性を確保しうる程度の膜厚とすればよい。また、膜厚が厚すぎると光透過性が低下してくる。具体的には50~300nm、より好ましくは60~250nm、特に70~200nm程度である。また、酸化インジウム系の電極と組み合わせて用いる場合には、1~250nm、より好ましくは5~200nm程度が好ましい。この場合、組み合わせる酸化インジウム系電極の膜厚は30~250nm、より好ましくは50~200nm程度が好ましい。

【0026】また、そのシート抵抗としては、好ましくは500 $\Omega$ /□以下、より好ましくは100 $\Omega$ /□以下である。

【0027】ZnO系透明電極を形成する方法としては、スパッタリング法、スプレー法、MOCVD法等の物理的、化学的薄膜形成方法が考えられるが、特にスパッタリング法が好ましい。

【0028】ZnO系透明電極をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1~1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。また、必要によりN<sub>2</sub>を用い

てもよい。スパッタ時の雰囲気としては、有機層上に成膜する場合、O<sub>2</sub>等の酸素源を加えることなく、上記不活性ガスのみを用いることが好ましい。

【0029】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1~10W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レートは0.5~10nm/min、特に1~5nm/minの範囲が好ましい。

【0030】本発明の有機EL素子は、第2の電極として上記ZnO系透明電極と、有機層との間に無機電子注入層を有していてもよい。無機電子注入層を設けることにより電子注入特性が飛躍的に改善される。なお、無機電子注入層は無機物により形成された薄膜であるが、通常、膜厚が非常に薄いため、この場合でもZnO系透明電極による有機層へのダメージ防止効果が得られる。

【0031】無機電子注入層は、主成分として酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、酸化ルビジウム(Rb<sub>2</sub>O)、酸化カリウム(K<sub>2</sub>O)、酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)、酸化セシウム(Cs<sub>2</sub>O)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化マグネシウム(MgO)、および酸化カルシウム(CaO)の1種または2種以上を含有する。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよく、2種以上を用いる場合の混合比は任意である。また、これらのなかでは酸化ストロンチウムが最も好ましく、次いで酸化マグネシウム、酸化カルシウム、さらに酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)の順で好ましく、次いで酸化ルビジウム(Rb<sub>2</sub>O)、次いで酸化カリウム(K<sub>2</sub>O)、および酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)が好ましい。これらを混合して用いる場合には、これらのなかで酸化ストロンチウムが40mol%以上、または酸化リチウムと酸化ルビジウムの総計が40mol%以上、特に50mol%以上含有されていることが好ましい。

【0032】無機電子注入層は、安定剤として酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)、および/または酸化ゲルマニウム(GeO<sub>2</sub>)を含有する。これらはいずれか一方を用いてもよいし、両者を混合して用いてもよく、その際の混合比は任意である。

【0033】上記の各酸化物は、通常、化学量論的組成(stoichiometric composition)で存在するが、これから多少偏倚し、非化学量論的組成(non-stoichiometry)となってもよい。

【0034】また、本発明の無機電子注入層は、好ましくは上記各構成成分が全成分に対して、SrO、MgO、CaO、Li<sub>2</sub>O、Rb<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>に換算して、主成分：80~99mol%、より好ましくは90~95mol%、安定剤：1~20mol%、より好ましくは5~10mol%、

含有する。

【0035】無機電子注入層の膜厚としては、好ましくは0.1~2nm、より好ましくは0.3~0.8nmである。

【0036】また、無機電子輸送層は、好ましくは第1成分として仕事関数4eV以下、より好ましくは1~4eVであって、好ましくはLi, Na, K, Rb, CsおよびFrから選択される1種以上のアルカリ金属元素、または、好ましくはMg, CaおよびSrから選択される1種以上のアルカリ土類金属元素、または、好ましくはLaおよびCeから選択される1種以上のランタノイド系元素のいずれかの酸化物を含有するものであってもよい。これらのなかでも、特に酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化セリウムが好ましい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。また、これらの混合物中には酸化リチウムがLi<sub>2</sub>O換算で、50 mol%以上含有されていることが好ましい。

【0037】高抵抗の無機電子輸送層は、さらに第2成分としてZn, Sn, V, Ru, SmおよびInから選択される1種以上の元素を含有する。この場合の第2成分の含有量は、好ましくは0.2~40 mol%、より好ましくは1~20 mol%である。含有量がこれより少ないと電子注入機能が低下し、含有量がこれを超えるとホールブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。第2成分は金属元素の状態でも、酸化物の状態であってもよい。

【0038】高抵抗である第1成分中に導電性（低抵抗）の第2成分を含有させることにより、絶縁性物質中に導電物質が島状に存在するようになり、電子注入のためのホッピングパスが形成されるものと考えられる。

【0039】上記第1成分の酸化物は通常化学量論組成（stoichiometric composition）であるが、これから多少偏倚して非化学量論的組成（non-stoichiometry）となってもよい。また、第2成分も、通常、酸化物として存在するが、この酸化物も同様である。

【0040】高抵抗の無機電子輸送層の膜厚としては、好ましくは0.2~30nm、特に0.2~10nm程度が好ましい。電子注入層がこれより薄くても厚くても、電子注入層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0041】第1の電極に上記透明電極を用いない場合、第1の電極はホール注入層等へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV~5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドーパ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドーパ酸化インジウム（IZO）、酸化インジウム（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化スズ（SnO<sub>2</sub>）および酸化亜鉛（ZnO）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対

するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1~20wt%、さらには5~12wt%が好ましい。また、IZOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnOの混合比は、通常、12~32wt%程度である。

【0042】第1の電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）を含有していてもよい。酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）の含有量は、ITOに対するSiO<sub>2</sub>のmol比で0.5~10%程度が好ましい。SiO<sub>2</sub>を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0043】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400~700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0044】電極の厚さは、50~500nm、特に50~300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0045】第2の電極に上記透明電極を用いない場合、第2の電極は、仕事関数が4eV以下の金属、合金または金属間化合物から構成されることが好ましい。材料の仕事関数が4eVを超えると、電子の注入効率が低下し、ひいては発光効率も低下してくる。仕事関数が4eV以下の電子注入電極膜の構成金属としては、例えば、Li, Na, K等のアルカリ金属、Mg, Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属、La, Ce等の希土類金属や、Al, In, Ag, Sn, Zn, Zr等が挙げられる。仕事関数が4eV以下の金属を含有する電子注入電極の構成合金としては、例えばAg・Mg（Ag：1~20at%）、Al・Li（Li：0.5~12at%）、In・Mg（Mg：50~80at%）、Al・Ca（Ca：5~20at%）等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上の組み合わせとして存在してもよく、これらを2種以上組み合わせた場合の混合比は任意である。

【0046】この第2の電極は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法、さらにはDCスパッタ法により形成することが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm<sup>2</sup>、特に0.5~7W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。成膜レートとしては、好ましくは0.1~100nm/min、特に1~30nm/minが好ましい。

【0047】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar, He, Ne, Kr, Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1~20Pa程度でよい。

【0048】このような第2の電極の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、1nm以上、好ましくは3nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は3〜500nm程度とすればよい。

【0049】次に、有機EL構造体の有機物層について詳述する。

【0050】発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜の積層膜からなる。

【００５１】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0052】発光層は、必要により、狭義の発光層の他、さらに有機材料のホール輸送層を設けたり、電子注入輸送層等を有していても良い。

【００５３】必要により設けられるホール注入輸送層は、陽極（ホール注入電極）からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、陰極（電子注入電極）からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【００５４】発光層の厚さ、ホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常５～５００ｎｍ程度、特に１０～３００ｎｍとすることが好ましい。

【0055】ホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または $1/10 \sim 10$ 程度とすればよい。電子の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0056】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセ

ン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報に記載のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0057】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01~10wt%、さらには0.1~5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0058】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70773号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0059】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ{f}-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5，7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5，7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ〔亜鉛（II）-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン〕等がある。

【0060】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルトクレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタクレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラクレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルトフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタフェニルフェノラト)アルミニウム(II I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キ



ノリノラト) (2, 6-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (3, 4-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2, 6-ジフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2, 4, 6-トリフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3, 6-トリメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (1-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム(II)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト) (パラ-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト) (オルト-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム(III) 等がある。

【0061】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオ

ロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってもよい。

【0062】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0063】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0064】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0065】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0066】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチルルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0067】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0068】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチルルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0069】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化



合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0070】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0071】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0072】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジジン化合物(トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0073】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設ける場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、ホール注入電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホー

ル注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0074】電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0075】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。

【0076】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0077】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10<sup>-4</sup>Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0078】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0079】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0080】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0081】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0082】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。

【0083】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01～30wt%、より好ましくは0.1～5wt%である。

【0084】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0085】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0086】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0087】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0088】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0089】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成として

は、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0090】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフトロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0091】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極（ITO、IZO等）の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0092】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0093】本発明の有機EL素子は、例えば、図1に示すように基板1/ホール注入電極2/ホール注入輸送層3/発光層4/有機電子輸送層5/無機電子注入層6/電子注入電極7とが順次積層された順積層の構成としてもよい。また、図2に示すように基板1/電子注入電極7/無機電子注入層6/有機電子輸送層5/発光層4/ホール注入輸送層3/ホール注入電極2とが順次積層された逆積層の構成としてもよい。なお、無機電子注入層+有機電子輸送層に代えて有機の電子注入輸送層としてもよいし、ホール注入輸送層を、注入層+輸送層と別個に設けてもよい。要求される性能や仕様などにより最適な積層構成とすればよい。

【0094】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動され、また交流駆動も可能である。印加電圧は、通常、2～30V程度である。

【0095】

【実施例】＜実験例1＞ターゲットとして、それぞれIZO（サンプル1）、ZnOにAlを98：2wt%で混合したもの（サンプル2）、ZnOのみのもの（サンプル3）をそれぞれ用意した。

【0096】上記各ターゲットを用い、スパッタ時の酸素分圧を0～0.025の範囲で変化させ、ガラス基板上にそれぞれ薄膜を形成し、得られた薄膜の比抵抗を測定した。このときの成膜条件としては、IZOはDC200Wを投入し、ZnO：Alおよび純ZnOはRF120Wを投入した。また、スパッタガスにはKrを用い、成膜時の圧力を0.2～0.3Paとした。結果を図3に示す。

【0097】図3から明らかなように、ZnO：Al薄膜は、酸素を含有しない不活性ガス雰囲気下で低い比抵抗

抗が得られている。

【0098】＜実験例2＞ターゲットとして、それぞれIZO（サンプル11）、ZnOにAlを98：2wt%で混合したもの（サンプル12）、ZnOにAlを98：2wt%で混合したもの（サンプル13）、ZnOにAlを98：2wt%で混合したもの（サンプル14）、ZnOのみのもの（サンプル15）をそれぞれ用意した。

【0099】上記各ターゲットを用い、ガラス基板上にそれぞれ薄膜を形成し、得られた薄膜の仕事関数を光電子測定法により測定した。このときの成膜条件としては、サンプル11のIZOは、DC200Wを投入し、スパッタ雰囲気をArにO<sub>2</sub>を2%添加した混合ガスとし、スパッタ時の圧力を0.31Paとした。サンプル12のZnO：Alは、RF120Wを投入し、スパッタ雰囲気をKr：100%とし、スパッタ時の圧力を0.15Paとした。サンプル13のZnO：Alは、RF120Wを投入し、スパッタ雰囲気をArにO<sub>2</sub>を5%添加した混合ガスとし、スパッタ時の圧力を0.31Paとした。サンプル14のZnO：Alは、RF120Wを投入し、スパッタ雰囲気をKrにH<sub>2</sub>を2%添加した混合ガスとし、スパッタ時の圧力を0.20Paとした。純ZnOはRF120Wを投入し、スパッタ雰囲気をKr：100%とし、スパッタ時の圧力を0.15Paとした。

【0100】結果を表1に示す。表1から明らかなように、サンプル11のIZOの仕事関数は4.73eVであるのに対し、Kr：100%で成膜したZnO：Alのサンプル12は、仕事関数が4.42eVと小さくなっている。また、サンプル12～14から明らかなように、ZnO：Al系の透明電極は、スパッタ雰囲気に非常に敏感であり、還元性雰囲気～酸化性雰囲気で仕事関数が大きく変化していることがわかる。また、ZnOにAlをドーピングすることで、仕事関数が低下していることがわかる。

【0101】

【表1】

サンプル No.	ターゲット	スパッタ条件	仕事関数 eV
11	IZO	Ar+O <sub>2</sub> (2%)	4.73
12	ZnO+Al(98.2wt%)	Kr:100%	4.42
13	ZnO+Al(98.2wt%)	Ar+O <sub>2</sub> (0.5%)	5.71
14	ZnO+Al(98.2wt%)	Kr+H <sub>2</sub> (2%)	4.30
15	ZnOのみ	Kr:100%	4.6～4.8

【0102】〔順積層構造における陰電極での評価〕  
＜実施例1＞コーニング社製（7059）ガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。次いで、真空蒸着法にてAu

ホール注入電極を膜厚100nmに成膜した。得られたAu電極を、パターニングし、次いで中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、再び真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。

【0103】N，N'-ジフェニル-N，N'-ビス〔N-フェニル-N-4-トリル（4-アミノフェニル）〕ベンジジン（ATP34）を蒸着速度0.2nm/sec.で50nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とし、次いで減圧状態を保ったまま、N，N'-ジフェニル-N，N'-m-トリル-4，4'-ジアミノ-1，1'-ビフェニル（以下、TPD）を蒸着速度0.2nm/sec.で20nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【0104】さらに、減圧を保ったまま、N，N'-ビス（m-メチルフェニル）-N，N'-ジフェニル-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミン（TPD5）とトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq3）を全体の蒸着速度0.2nm/sec.で1：1の割合とし、これにルブレンを3体積%ドーピングしたものを100nmの厚さに蒸着して、発光層とした。次いで減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq3）を蒸着速度0.2nm/sec.で20nmの厚さに蒸着して電子注入輸送層とした。

【0105】さらに、減圧状態を保ったまま、Li<sub>2</sub>OとRuO<sub>2</sub>を70：30体積%の割合で共蒸着（2元素蒸着）し、1nmの厚さに成膜して無機電子注入層とした。次いで、蒸着装置からスパッタ装置に移し、ZnO：Al=98：2wt%のターゲットを用い、スパッタ法にてZnO系透明電極を150nmの厚さに成膜した。このときのスパッタ条件として、スパッタガス：Ar100%、スパッタ時の圧力：0.2Pa、投入電力：RF300Wとした。最後に、接着剤を用いてガラス封止板を接着し、密封して有機EL素子を得た。

【0106】得られた有機EL素子に直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させた。初期には、9.7V、550cd/m<sup>2</sup>の発光が観測された。輝度の半減時間は250時間以上であった。

【0107】＜比較例1＞実施例1において、無機電子注入電極を形成した後に、蒸着装置からスパッタ装置に移し、ITOターゲットを用い、スパッタ法にてITO透明電極を150nmの厚さに成膜した。このときのスパッタ条件として、スパッタガスにArにO<sub>2</sub>を2%混合したものを用い、スパッタ時の圧力：0.5Pa、投入電力：DC300Wとした。その他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0108】得られた有機EL素子に直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させた。初期には、9.5V、80cd/m<sup>2</sup>の発光が観測された。輝度の半減時間は100時間以下であった。

【0109】＜比較例2＞実施例1において、無機電子注入電極を形成した後に、蒸着装置からスパッタ装置に移し、IZOターゲットを用い、スパッタ法にてIZO透明電極を150nmの厚さに成膜した。このときのスパッタ条件として、スパッタガスにArにO<sub>2</sub>を2%混合したものを用い、スパッタ時の圧力：0.5Pa、投入電力：DC300Wとした。その他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0110】得られた有機EL素子に直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させた。初期には、9.2V、120cd/m<sup>2</sup>の発光が観測された。輝度の半減時間は120時間以下であった。

【0111】〔逆積層構造における陽電極での評価〕＜実施例2＞コーニング社製(7059)ガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。次いで、真空蒸着法にてAl陰電極を膜厚200nmに成膜した。得られたAl電極を、パターニングし、次いで中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、再び真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。

【0112】さらに、減圧状態を保ったまま、Li<sub>2</sub>OとRuO<sub>2</sub>を70：30体積%の割合で共蒸着(2元蒸着)し、1nmの厚さに成膜して無機電子注入層とした。

【0113】次いで減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3)を蒸着速度0.2nm/sec.で20nmの厚さに蒸着して電子注入輸送層とした。

【0114】さらに、減圧を保ったまま、N,N'-ビス(m-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD5)とトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3)を全体の蒸着速度0.2nm/sec.で1：1の割合とし、これにルブレンを3体積%ドーブしたものを100nmの厚さに蒸着して、発光層とした。

【0115】次いで減圧状態を保ったまま、N,N'-ビス(m-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD5)を蒸着速度0.2nm/sec.で20nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とし、続けてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス[N-フェニル-N-4-トリル(4-アミノフェニル)]ベンジジン(ATP34)を蒸着速度0.2nm/sec.で50nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とした。

【0116】次いで、蒸着装置からスパッタ装置に移し、ホール注入電極を200nmの厚さに成膜した。このときターゲットにはZnO：Al=98：2wt%のターゲットを用い、スパッタ条件として、スパッタガス：Ar100%、スパッタ時の圧力：0.2Pa、投入電力：

RF300Wとした。最後に、接着剤を用いてガラス封止板を接着し、密封して有機EL素子を得た。

【0117】得られた有機EL素子に直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させた。初期には、15.8V、220cd/m<sup>2</sup>の発光が観測された。輝度の半減時間は150時間以上であった。

【0118】＜比較例3＞実施例2において、ホール輸送層を形成した後に、蒸着装置からスパッタ装置に移し、ITOターゲットを用い、スパッタ法にてITO透明電極を200nmの厚さに成膜した。このときのスパッタ条件として、スパッタガスにArにO<sub>2</sub>を2%混合したものを用い、スパッタ時の圧力：0.5Pa、投入電力：DC300Wとした。その他は、実施例2と同様にして有機EL素子を得た。

【0119】得られた有機EL素子に直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させた。初期には、15.0V、80cd/m<sup>2</sup>の発光が観測された。輝度の半減時間は100時間以下であった。

【0120】＜比較例4＞実施例2において、ホール輸送層を形成した後に、蒸着装置からスパッタ装置に移し、IZOターゲットを用い、スパッタ法にてIZO透明電極を200nmの厚さに成膜した。このときのスパッタ条件として、スパッタガスにArにO<sub>2</sub>を2%混合したものを用い、スパッタ時の圧力：0.5Pa、投入電力：DC300Wとした。その他は、実施例2と同様にして有機EL素子を得た。

【0121】得られた有機EL素子に直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させた。初期には、14.5V、95cd/m<sup>2</sup>の発光が観測された。輝度の半減時間は100時間以下であった。

【0122】上記各実施例、比較例から明らかなように、ZnO：Al系サンプルは、O<sub>2</sub>による有機層のアッシングが非常に少ないため、輝度の向上と、寿命の改善が認められた。また、逆積層(実施例2、比較例3、4)が順積層(実施例1、比較例1、2)と比較して全体的に初期特性で劣っているのは、ホール輸送層(注入層)であるアミン系材料が、スパッタダメージを受けたためであると考えられる。また、ITO、IZOに比べ駆動電圧が高いのは、ZnO：Al系電極の仕事関数が小さいため、ホール注入電極(陽極)側有機層界面において障壁が存在するためであると考えられる。

【0123】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば有機層上に透明電極を形成する際に生じる有機層へのダメージを抑制し、有機層へのキャリア注入性に優れ、EL特性の向上と素子の長寿命化が可能な透明電極を有する有機EL素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構造を示した概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の基本構造を示した概略断面図である。

【図3】各透明導電膜の酸素分圧と比抵抗の関係を示したグラフである。

【符号の説明】

1 基板

2 陽極

3 ホール注入輸送層

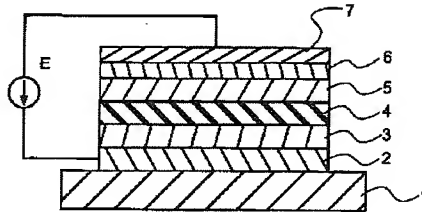
4 発光層

5 有機電子輸送層

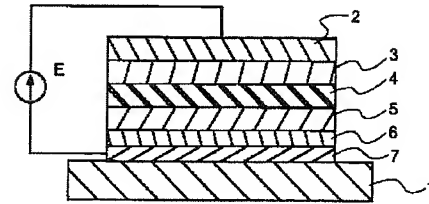
6 無機電子注入層

7 陰極

【図1】



【図2】



【図3】

